

цепочек LnF_7 . В ромбических кристаллах K_2LnF_5 полиэдры LnF_7 делят по две грани, в результате чего в структуре формируются изолированные друг от друга цепочки, удаленные друг от друга на расстояние $> 6.3 \text{ \AA}$, при этом межионные расстояния $Ln^{3+}-Ln^{3+} < 3.8 \text{ \AA}$. При замещении половины ионов K^+ ионами Li^+ ($LiKLnF_5$), симметрия кристаллической ячейки понижается до моноклинной. Ионы щелочных металлов K^+ и Li^+ обладают различным радиусом: 1.38 и 0.76 \AA (к.ч. VI), соответственно. В результате полиэдры LnF_8 в моноклинной структуре $LiKLnF_5$ объединяются соседними ионами F^- в плоскостях (001) и каждый полиэдр LnF_8 делит по шесть ионов F^- , формирующих три грани полиэдра. При этом полиэдры LnF_8 не испытывают существенных искажений: симметрия позиции Ln^{3+} сохраняется (C_1), а среднее расстояние $Ln - F$ практически не изменяется: 2.3 \AA . Поэтому следует ожидать сходства высокочастотной части спектров КР для кристаллов K_2LnF_5 и $LiKLnF_5$, что подтверждается рис. 1 (б).

Для ромбических кристаллов K_2LnF_5 в спектрах КР активно 90 внутренних невырожденных колебаний симметрии A_1 , A_2 , B_1 и B_2 (точ. гр. C_{2v}). Спектральное положение валентного полносимметричного колебания A_1 смещается в высокочастотную сторону (от 419 до 429 см^{-1}) при уменьшении ионного радиуса Ln^{3+} . Также изменения испытывает область спектра $160-360 \text{ см}^{-1}$, соответствующая деформационным колебаниям $Ln-F-Ln$, чувствительным к искажениям полиэдров LnF_7 . Для моноклинного кристалла $LiKYF_5$ (точ. гр. C_{2h}) из 90 внутренних колебаний в спектрах КР активны только колебания симметрии A_g и B_g . Наиболее высокочастотное внутреннее колебание A_g [5] со спектральным положением 447 см^{-1} соответствует колебанию A_1 в кристаллах K_2LnF_5 и принадлежит полиэдрам LnF_7 . Спектр КР кристалла $LiKYF_5$ по отношению к спектрам ромбических кристаллов несущественно сдвинут в высокочастотную область, а полосы несколько уширены, что может быть связано с изменением окружения ионов в полиэдре LnF_8 .

Исследованные кристаллы сложных фторидов обладают низкочастотными фоновыми спектрами, что наряду с особенностями их структуры обеспечивает большие времена жизни возбужденных состояний ионов-активаторов (Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} и др.), и может быть использовано для увеличения эффективности up- и down-конверсионного преобразования.

Список публикаций:

- [1] Loiko P. A., Khaidukov N. M., Méndez-Ramos J., et al. // *J. Lumin.* 2016. V. 170. No. 1. p. 1-7.
- [2] Smith A., Martin J. P. D., Sellars M. J., et al. // *Opt. Commun.* 2001. V. 188. No. 1-4. p. 219-232.
- [3] Loiko P. A., Khaidukov N. M., Méndez-Ramos J., et al. // *J. Lumin.* 2016. V. 175. p. 260-266.
- [4] Ning L., Tanner P. A., Shangda X. // *Vib. Spectrosc.* 2003. V. 31. No. 1. p. 51-61.
- [5] Vtyurin, A. N., Isaenko, L. I., Krylova, S. N., Yelissev, A., Shebanin, A. P., Zamkova, N. G. // *Comp. Mat. Sci.* 2006. V 36. No. 1. p. 212-216.

Исследование структуры стеклокерамик с нанокристаллами ортониобатов $Ho^{3+}:YNbO_4$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

Волокитина Анна Андреевна

Университет ИТМО

Лойко Павел Александрович, к.ф.-м.н. (университет ИТМО)

Дымишиц Ольга Сергеевна, к.хим.н. (НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова»)

Центер Марина Яковлевна, к.ф.-м.н. (НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова»)

anna.itmo@gmail.com

Прозрачные нанофазные стеклокерамики (СК) с ионами редких земель RE^{3+} , перспективны в качестве активных сред твердотельных и волоконных лазеров и усилителей, а также как материалы для люминофоров. Прозрачные СК получают методом вторичной термической обработки исходных стекол специальных составов. Недавно были созданы прозрачные СК, содержащие нанокристаллы редкоземельных ортониобатов в роли оптически активных кристаллов и нуклеаторов объемной кристаллизации литиевоалюмосиликатной фазы со структурой β -кварцевого твердого раствора [1,2]. Было показано, что в зависимости от режима термической обработки изменяется структура ортониобатных кристаллов и, следовательно, люминесцентные свойства ионов RE^{3+} , входящих в эти кристаллы [1,2]. Поэтому изучение закономерностей структурных превращений важно для создания СК с оптимальными спектральными свойствами. В данной работе методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света впервые исследуются прозрачные СК, содержащие кварцеподобные твердые растворы и нанокристаллы ортониобата иттрия, $YNbO_4$, активированные ионами гольмия, Ho^{3+} .

Исходное стекло состава $18 \text{ Li}_2\text{O} - 27 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 55 \text{ SiO}_2$ (мол%) [1] было допировано оксидами редких земель Y_2O_3 (2.7 мол%), Ho_2O_3 (0.5 мол%), а также оксидом ниобия, Nb_2O_5 (3.2 мол%). Синтез стекла осуществлялся при температуре $1580 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов. Стекло отливалось на металлическую плиту и отжигалось при температуре $620 \text{ }^\circ\text{C}$. Прозрачные СК были получены путем вторичной термической обработки исходного стекла при температурах T от 720 до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6–24 часов. Рентгенофазовый анализ (РФА)

показал, что исходное стекло и стекло, прошедшее термическую обработку при 720 °С в течение 6 ч, аморфны. При увеличении длительности термической обработки до 24 ч в стекле выделяются тетрагональные (Т) нанокристаллы $\text{Ho}^{3+}:\text{YNbO}_4$. В результате термической обработки при 800–1000 °С в стеклах содержатся две наноразмерные кристаллические фазы: Т - $\text{Ho}^{3+}:\text{YNbO}_4$ и основная фаза со структурой β -кварцевого твердого раствора. После термообработки при 1000 °С и выше происходит также выделение моноклинных (М) кристаллов $\text{Ho}^{3+}:\text{YNbO}_4$.

В настоящей работе структура исходного стекла и СК была изучена с помощью спектроскопии КР. Исследования проводились на спектрометре микро-КР Renishaw inVia (Англия), работающем в геометрии обратного рассеяния и оборудованном 50-кратным объективом. Для возбуждения спектров КР использовалось излучение Ar^+ лазера. Для исключения из спектров КР полос люминесценции ионов Ho^{3+} , спектры измерялись при двух длинах волн возбуждения, $\lambda_{\text{возб}} = 488$ нм (для частот >600 см^{-1}) и 514 нм (для частот <600 см^{-1}). При этом использовался т.н. edge-фильтр. Для измерения низкочастотных спектров КР в области 10–200 см^{-1} с $\lambda_{\text{возб}} = 514$ нм использовался т.н. notch-фильтр. Время экспозиции спектров составляло 10 с, число накоплений – 30.

Спектры КР исходного стекла и СК, измеренные в области частот 70–1400 см^{-1} , приведены на рис.1(а). Спектры исходного стекла содержат две широкие полосы с максимумами при ~ 475 см^{-1} и 864 см^{-1} . В спектре стекла, термообработанного по режиму 720 °С / 6 ч, происходит перераспределение интенсивности в высокочастотной области спектра со смещением максимума широкой полосы 864 к ~ 809 см^{-1} , положению, характерному для самой интенсивной полосы ниобатов редких земель в любой модификации этих кристаллов [3, 4]. Наличие широких полос в спектре КР и данные просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) говорят о начале фазового разделения стекла и, по-видимому, о формировании в нем аморфной фазы, обогащенной ионами Nb^{5+} и RE^{3+} . После увеличения длительности термической обработки при 720 °С до 24 ч в спектре КР усиливается полоса 803 см^{-1} и появляются спектральные признаки кристаллов YNbO_4 в Т-модификации – ряд слабых полос в низкочастотной области спектра, из которых самая характерная для Т- YNbO_4 полоса находится около 340 см^{-1} [3]. Увеличение температуры термообработки до 800 °С приводит к появлению в спектре двух полос – узкой интенсивной полосы при 479 см^{-1} и более слабой при 1083 см^{-1} , что говорит о кристаллизации β -кварцевого твердого раствора [5]. При последующем увеличении температуры до 1000–1050 °С в спектре возникают две узкие, интенсивные полосы 235 см^{-1} и 326 см^{-1} , характерные для моноклинной (М) модификации кристаллов YNbO_4 [4]. Это означает, что в стекле после его высокотемпературной термообработки сосуществуют нанокристаллы ортониобата иттрия, допированного Ho^{3+} , в Т- и М-модификациях, что находится в согласии с данными РФА.

Низкочастотные полосы КР (область 7–200 см^{-1}) для исходного стекла и СК приведены на рис.1(б). Начиная с термической обработки стекла при 720 °С / 6 ч, в спектрах КР появляется низкочастотная полоса 21.9 см^{-1} . Интенсивность этой полосы возрастает, а максимум сдвигается от 21.9 до 12.5 см^{-1} при увеличении температуры до 1050 °С. Известно [5], что низкочастотная полоса в спектрах стекол, содержащих наноразмерные частицы (области неоднородности), связана с акустическим резонансом в этих частицах. Положение полосы ν_{02}^s и размер частиц $2R$ (в приближении сферических частиц) связаны формулой $\nu_{02}^s = (\xi_{02} v_l) / (2\pi R c)$, где ξ_{02} – коэффициент, определяемый отношением поперечной v_t и продольной v_l скоростей звука в частицах, c – скорость света в вакууме. С помощью этой формулы были определены размеры аморфных и кристаллических областей неоднородности в СК. Они составили 7.2 ± 0.8 нм в СК, полученной термообработкой при 720 °С в течение 6 ч, 9.0 ± 1 нм после увеличения времени термообработки до 24 ч, 12.5 ± 1.2 нм в СК, полученной термообработкой при 720 °С / 6 ч + 800 °С / 6 ч и 15.7 ± 1.7 нм в СК, полученной термообработкой при 720 °С / 6 ч + 1000 °С / 6 ч. Эти данные хорошо согласуются с результатами РФА и ТЕМ.

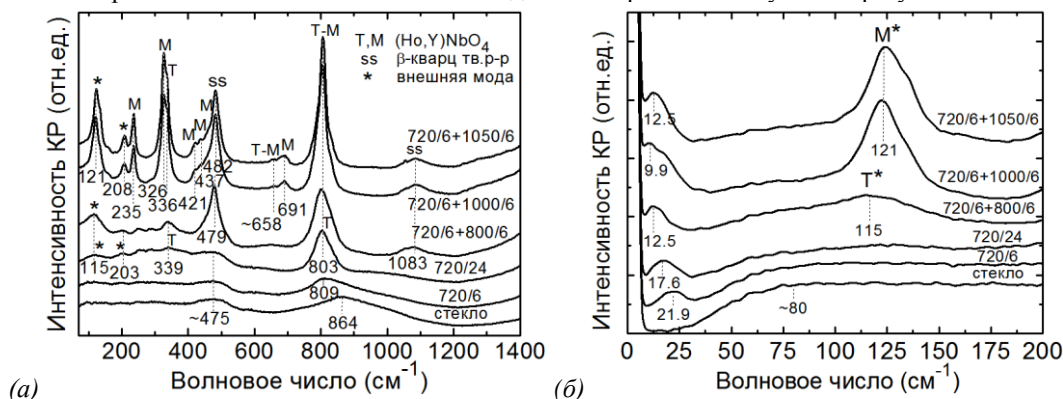


рис.1. Спектры комбинационного рассеяния для исходных стекол и стеклокерамик, содержащих нанокристаллы $\text{Ho}^{3+}:\text{YNbO}_4$: а – спектры в области 70–1400 см^{-1} , измеренные с edge-фильтром (комбинация измерений для $\lambda_{\text{возб}} = 488$ нм и 514 нм); б – спектры в области малых частот (7–200 см^{-1}), измеренные с notch-фильтром ($\lambda_{\text{возб}} = 514$ нм). Цифры на графиках указывают режим термической обработки, °С / часы

Список публикаций:

- [1] Dymshits O.S., Alekseeva I.P., Zhilin A.A., Tsenter M.Ya., Loiko P.A., Skoptsov N.A., Malyarevich A.M., Yumashev K.V., Mateos X., Baranov A.V. // *J. Lumin.* 2015. Vol. 160. P. 337-345.
[2] Loiko P.A., Dymshits O.S., Alekseeva I.P., Zhilin A.A., Tsenter M.Ya., Vilejshikova E.V., Bogdanov K.V., Mateos X., Yumashev K.V. // *J. Lumin.* 2016. Vol. 179. P. 64-73.
[3] Blasse G. // *J. Solid State Chem.* 1972. Vol. 7. P. 169-171.
[4] Yashima M., Lee J.-H., Kakihana M., Yoshimura M. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1997. Vol. 58. P. 1593-1597.
[5] Chuvaeva T.I., Dymshits O.S., Petrov V.I., Tsenter M.Ya., Shaskin, A.V., Zhilin A.A., Golybkov V.V. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2001. Vol. 282. P. 306-316.

Измерение пористости микрочастиц диоксида кремния оптическим методом

Гайнутдинов Азат Радикович

Казанский (Приволжский) федеральный университет

Хамадеев Марат Актасович, к.ф.-м.н.

azat794@mail.ru

В настоящее время очень популярными и перспективными становятся такие материалы, как фотонные кристаллы. Благодаря зонной структуре энергетического спектра фотонов фотонные кристаллы часто рассматриваются в качестве оптических аналогов электронных полупроводников [1]. В настоящее время существует множество методов создания фотонных кристаллов. Самым простым и распространенным является метод самосборки, который обладает рядом недостатков.

В данной работе сферические частицы кремнезема (диоксида кремния) были синтезированы по методу В. Штобера и А. Финка [2]. По этому методу сферические частицы получают реакцией гидролиза эфира ортокремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (тетраэтоксисилан, ТЭОС) в этиловом спирте. Из-за сложного механизма образования микрочастиц кремнезема их структура неоднородна и содержит множество нанопор. Такая рыхлость приводит к тому, что плотность и показатель преломления микрочастиц меньше, чем, если бы они состояли только из диоксида кремния.

Цель работы заключалась в том, чтобы развить фотометрический метод, который бы давал информацию о полной пористости микрочастиц диоксида кремния. Актуальность данной работы состоит в том, что коэффициент преломления, который существенно влияет на оптические свойства фотонных кристаллов, зависит от плотности вещества, и, следовательно, от пористости. Для достижения поставленной цели были приготовлены несколько пар кювет с растворами глицерина в воде в различных концентрациях. В одну кювету из пары при этом засыпался порошок диоксида кремния определенной массы. При этом прозрачность кювет, содержащих микрочастицы, сильно зависела от пропорции глицерина и воды. Вторая кювета из пары использовалась в качестве раствора сравнения.

Основная идея метода состоит в том, что пропускание света через суспензию будет иметь максимум в зависимости от показателя преломления раствора, который регулируется концентрацией глицерина. Были проведены измерения коэффициента пропускания света через кюветы, содержащие частицы диоксида кремния, для различных концентраций раствора. На основе результатов измерения определил, что показатель преломления частиц диоксида кремния SiO_2 , синтезированных в моей работе, оказывается равен 1,438, что отличается от показателя преломления плотного SiO_2 , равного 1,460. В предположении, что поры частиц заполнены водой, для указанного показателя преломления получил пористость, примерно равную 18%.

Таким образом, был развит простой метод определения пористости микрочастиц диоксида кремния, основанный на оптической фотометрии. Этот метод может быть адаптирован и для других пористых частиц, прозрачных в оптическом диапазоне.

Список публикаций:

- [1] Lopez C // *Advanced Materials.* 2003. V. 46. C. 1679-1704.
[2] Stober W // *J. Colloid Interface Sci.* 1968. V. 26. C. 62.